(19) 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

⑩公開特許公報(A)

昭55-154198

(1) Int. Cl.³
 B 41 M 5/26
 C 09 K 3/00
 G 11 C 13/04

識別記号

庁内整理番号 6906—2H 6526—4H 7922—5B 砂公開 昭和55年(1980)12月1日発明の数 2審査請求 未請求

(全 10 頁)

砂温度依存性を有する遮光体およびこれを利用した記録材料

郊特 願 昭55-20685

②出 願 昭55(1980)2月22日

優先権主張 ②1979年2月24日③西ドイツ (DE)到P2907352.7

⑦発 明 者 ヴォルフガンク・ダビツシュ ドイツ連邦共和国6228エルトフ イーレ・シヤルフエンシュタイ ンシュトラツセ18番地

⑦発明者ペーター・クーンドイツ連邦共和国6242ロツセルト1イム・クライネン・グルン

ト5番地

⑩発 明 者 ジークフリート・エル・ミユラ

ドイツ連邦共和国6227エストリッヒーヴインゲル 2 シユニツタ ーヴエーク13番地

⑪出 願 人 チップ-エクス・テヒニク・ヴォルフガンク・ダビッシュドイツ連邦共和国6228エルトフィーレ・グロースシュトラッセ7番地

⑩代 理 人 弁理士 小川信一 外2名 最終頁に続く

明 網 章

1. 発明の名称 温度依存性を有する週光体およびこれを利用 した記録材料

2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも一種のポリマーおよび/または 樹脂からなるマトリックス材(A)と、酸マト リックス材(A)に少なくとも部分的に不溶で、 かつ第2相としてその中に分散されている少 なくとも一種の有機低分子物質(B)とからな る材料対(A/R)から構成された温度依存性を 有する遮光体であつて、該材料対(A/B)は(To) 以上の予熱温度に依存して、、特定温度(To)以 下において遮光性が変わる性質を有し、その 結果、(To)より高い変換温度(Tz)以上に加熱 して、その後(To)以下に冷却したとき最大選 先性を示し、(T₀)と(T₂)の間にある透明温度 (T.)まで、 最大遮光状態で加熱し、 その後 (To)以下に冷却したとき、温度が上がるにつ れて遮光性が下がる性質を示し、(T₁)と(T₂) (1)

の間の温度まで加熱して、その後(To)以下に 冷却したとき最小の遮光性を示すことを特徴 とする温度依存性を有する遮光体。

- 2 有機低分子物質(B)が酸素、硫黄、窒素、 ハロゲンのうち少なくとも一つの原子を含む 化合物である特許請求の範囲第1項記載の連 光体。

(2)

特期昭55-154198(2)

カルボン酸またはこれらのエステル、アミド、またはアンモニウム塩、チオアルコール、チオカルボン酸またはこれらのエステル、アミドまたはアンモニウム塩、またはチオアルコールのカルボン酸エステルまたはこれらの化合物のいずれかであり、これらの炭素数は10~60であり、エステル中のアルコール蒸は飲和または不飽和および/またはハロゲン関係であることを特徴とする特許請求の範囲第1~2項配数のいずれかの遮光体。

- 4. 炭素数が 10~38 である特許請求の範囲銀 8 項記載の週光体。
- 5. 炭素数が10~30である特許請求の範囲第 8項記載の遮光体。
- 6. 有機低分子物質(B)とマトリックス材(A) との比が1:3~1:16である特許請求の範 囲第1~5項記載のいずれかの遮光体。
- 7. 有機低分子物質(B)とマトリックス材(A) との比が J: 6~1:12 である特許請求の範 囲第 1~5 項配載のいずれかの遮光体。

(8)

- 14. 少なくとも一種のポリマーおよび/または 樹脂からなるマトリックス材(A)と、酸マト リックス材(A)に少なくとも部分的に不容で、 かつ第2相としてその中に分散されている少 なくとも一種の有機低分子物質(B)とからな る材料対(A/B)から構成された温度依存性を 有する遮光体であつて、該材料対(A/B)は (To)以上の予熱温度に依存して特定温度(To)・ 以下において遮光性が変化する性質を有し、 その結果、(To)より高い変換温度(Ta)以上に 加熱して、その後(To)以下に冷却したとき最 大遮光性を示し、(To)と(Tz)の間にある透明 温度(Ti)まで、最大遮光状態で加熱し、その 後(Ta)以下に冷却したとき、温度が上がるに つれて遮光性が下がる性質を示し、 (T,)と (T₂)の間の温度まで加熱して、その後(T₀)以 下に冷却したとき最小の遮光性を示す温度依 存性を有する遺光体をフィルム状にしたとと を特徴とする消去可能な記録材料。
- 3. 発明の詳細な説明

8. 有機低分子物質(B)が少なくとも5容量がの相変化による差を有している特許請求の範囲第1~7項記載のいずれかの遮光体。

9. 有機低分子物質(B)が5~15 容費 5 の相変 化による差を有する特許請求の範囲第 1 ~ 7 項記載のいずれかの避光体。

- 10. マトリックス材(A)がポリエステル、ポリ 塩化ビニル、塩化ビニルー酢酸ビニル共宜合 体、他の酢酸ビニル化合物、塩化ビニル共宜 合体、および/または塩化ビニリデン共宜合 体を少なくとも含んでいる特許請求の範囲第 1~9項配載のいずれかの遮光体。
- 12 (T₁)と(T₁)の温度差が 5 C 以上の特許請求 の範囲第 1 ~ 11 項記載のいずれかの遮光体。 13 (T₁)と(T₂)の温度差が 5 ~ 50 C 以上の特
- 許請求の範囲第 1~11 項記収のいずれかの選 光体。

(4)

10:25

本発明は温度衣存性を有する遮光体およびとれを利用した消去可能な記録材料に関する。

要料、絵(あるいは画像)、文字(あるいは 文章)、デザイン等、あらゆる種の情報を、 光学的に蓄積し、そしてそれをコピーするかま たは投影できるようにするために、透明面で料 へに記録することは一般的である。この方面で作り たとえばマイクロフイルムのようたものが作られている。よく知られているように記録的に避免 であるいはフィルム)の助けて光学的に選択 され、配録の操作は記録されるべき情報の現象 と足着を含んでいる。

このような方法で記録は秘密であったり、少なくとも外部(または他人)の手にもれてもなったというな情報供体がもはや不必要になったときは、そのため注意際で十分でする必要があるが、砕断はこの意味で十分ではいことが多い、というのは、たとえばマイクロフィルムの場合、文字が非常に小さいのまた

(6)

特期昭55-154198(3)

含んでいるからである。だからこのような場合にはフィルム (届) を化学的に破壊する必要があるが、それは消費されるエネルギーからも高価となり、そして化学的な溶液を使用するため、特に破壊すべき記録物が大量の時は望ましくない。更に、これら公知の方法で情報を消した記録媒体は再ひ使うことができない。

したがつて、本発明の根幹をなす問題は新しいデータの審積と記録材料を得ることにあり、 記録されたデータは簡単な方法で消去でき、か つその後再便用できるということにある。

本発明にしたがえば、この問題は可逆定着性でかつ温度な存態光性の物質によつて解決され、この物質は少なくとも一つのポリマーおよび/または樹脂材料Aと少なくとも一つの有機低分子物質Bからなり、Bは少なくともAに配分的に不溶で分散第2相としてその中に含まれており、材料対A/Bは予め熱したT。以上の温度に依存して特定の温度T。以下では選光性が変化する性質を有し、その結果T。より高い転換温度T。以

(7)

3

更に驚くべきことに、消去された配録材料は 再び資料の記録に使うことができ、記録工程と 消去工程を所靠に応じて繰かえすことができる。

画像をつくるのに必要な熱は所望の方法で供給することができ、好ましくはレンズ集光熱、 光照射熱または電気伝導物からの接触による熱である。熱照射濃度および導電容量が精密になれば得られる配録は、より鋭敏になる。レーザ 光線を用いれば10-6mの大きさで高分解能が得られる。との高分解能は鋭い画像の再生を導く。

本発明による記録材料で得られる画像は目で 明瞭に確認できるし、また普通の光電器で、マ イクロスコープの範囲で読みとることができる。 費料の記録はデイジタル法と同様アナログ法で もできる。

無くべきことに本発明によれば中間色調や陰 影もつくることができ、温度を選正に調節する ととにより高分解能の写真状画像が得られる。

記録は陽面法でも陰面法でも達成できる。 敷 低渡光状態… 即ち最高透明状態で始めれば、 転 上に熱せられ、ついてT。以下に冷却されると最高の連光性が得られ、最大遮光状態でT。とT。の間にある透明區度Tiまで熱し、ついてT。以下に冷却すると減少した大きさの遮光性が得られ、TiとT。の間の温度まで熱して、ついてT。以下に冷却すると最小遮光性が得られる。

ことでいう「物質」とは種々な形態、たとえば板、励形、フイルム、チューブのような形をとり、また、透明箔(フイルム)のような他の材料にコーティングした形もとりうる。したがつて「物質」とは最も広い意味の概念である。

また、ことでいう情報, 資料または配録という場合、その概念は数字, 文字, 画像, 装飾用 図案などを含む最も広い意味で解釈されるべき である。

本発明は次のような驚くべき事実を見出した ことにある。即ち、本発明によれば感光フィル ムの場合、必要とされていた後処理、化学液処理、即ち現像、定層工程なしに単に熱処理をす るだけで記録をつくることができるのである。

(8).

. نوره

換温度T-以上に熱するによって、 ・ はまたので、 ・ は、 ・ は、 ・ で、 、 で、 ・ で、 、 、 で、 、 で

陰画法では、最高不透明状態、即ち最高遮光状態で始める。ToとToの間の温度に加熱するととによつて最高不透明状態と最高透明状態の間のいかなるグレイ色調にも、加熱温度次第ですることができる。これらのグレイ色調は陰画法で一般作ですることができる。

陰面法での一操作あるいは陽面法にしたがう (10)

.

~

: <u>. . . .</u>

特開昭55-154198(4)

かにかかわらず、少なくとも300~400ライン/mmの分解能が得られ、その結果、あらゆる種類の光学データ記録、たとえばマイクロフィルムの製造にも適用できる。フィルム(層)はレーザ光線の吸収をより良くするために少し着色するとができ、この場合、直径0.003 mm以下で各々の点が、マイクロ秒の範囲にある点に必要な時間を、レーザ光線のエネルギーによつて記録することができる。記録は波力した同じレーザ光線で消すととができる。

本発明による物質の大きさは所望により選ばれるべきである。これらの物質の好ましい懇様は材料*A/Bの一対をコーティングした透明材フォイルからなつている。コーティングの厚さは、任意であるが、たとえば10-8mと数mとの間である。10-6~10-4mの厚さでコーティングすることは好ましい。言うまでもなく、マトリックスとして、付加材料に支持される必要のない十分被検的に安定な有機低分子化合物が選ばれるなら一対の材料A/Bは自己支持フォイルまたは

(11)

I.S.

光が起こる。

したがつて、最大透明を得るためには正確な 温度に加熱する必要はなく、T.とT.の間のどこかの温度に加熱して透明にすれば十分である。 T.とT.との間隔が大きくなればなる程、中間の値や最大不透明に戻る危険性なしに最大光透過 性になりやすい。T.とT.との差は5℃以上が好ましく、特に5~50℃が好ましく、更に5~15 でが特に好ましい。陰面法ではT.とT.の差が大きすぎると、消去工程で記録を高熱に熟しなければならなくなり、これはマトリックスの復類 や応用において不利である。

もしも、本発明の物質を温度 T. あるいはそれ 以上に熱するなら、冷却したとき必らず最大不 透明が生する。

本発明による物質を所定の温度に調節することにより、所望により最大不透明、最大透明あるいは温度の作用による中間色調を得ることができる。

上述した陰画法に対して陽画法を使りなら、

(18)

フイルムを形成することができる。

本発明において使用するマトリックス材料Aと低分子有機化合物Bの対の性質は第1図に散明されている。加熱温度に対して源光を応用すれば、本発明による物質の対にともない種々のカーブが得られるがこれらのカーブはすべて上述の原理にしたがう。

本発明による材料対 A/B でつくのた物質を最大 大 態で使い、 この物質を B 度 To かければ 態で To が が 質を B 度 To が 的 は は は は は な り た い か 質 を B を B が る に な り た い か 質 と な ら は は た れ 以 下 に 冷 却 す る と と の 中 間 海 実 が が は 最 大 不 透明 と か 大 透明 に は ま り 、 な な 間 は ま た は グレイ 論の 記録を つくる ことが できる。

しかし、その物質を温度T,またはこれより高い温度T。まで熱すると、物質を温度T。またはそれ以下に合却したとき最大透明あるいは最低激

(12)

そして本発明による物質を最大透明の状態から 始めるなら、その透明は転換温度Tzまで、その 後冷却しても最大初期値を維持される。Tzまた はそれ以上の温度にしてから冷却した場合のみ 不透明になり、最大不透明に達する。

したがつて透明状態から始めると最大透明と最大不透明以外の中間色調は得られないが、上述したようにToとToの間の温度に位置する既不透明物を第2加熱することによつて所知の中間色調を得ることができる。

第2~4 図は実施例 1~3 化したがう材料対の具体例を示している。

かくして、上述の技術的数示をもとにして、当業者が若干の実験を行ない、本発明の主題である。でのお材料対を選択することは可能である。このため、当業者が必要とすることはマトリックス材A中の分散物質Bから得られる材料対から温度と連光性の関係、あるいは温度と光透過性の関係を示すダイヤグラムをつくることであり、
没者は市販の装置と自動配録機でもつて可能で

(14)

持開昭55-154198(5)

ある。それによつて得られる曲部が上述した変換温度Tiを明温度Tiを有する曲線を示すなら、その材料対は本発明の目的に合致する。雰囲気温度で、固体状の有機低分子物質 B ができるだけマトリックス A に近い屈折率を有しているなら、最大透明が真の透明状態になるので好ましい。したがつて材料対 A/B はこの条件にしたがつて異ばれる。

瘟度T₂は実質的に有機低分子物質Bの融点、 または疑固点になる。だからこの条件も選択の 条件に挙げられる。

相に普通、分散している有根物質 B は多かれ少なかれ微粉砕の形で相の中にあり、あるいは分散される。

もう一つの方法としては、溶融したマトリックスからなり、あとから有機物質 B を混入また は分散させ、マトリックスを完全にプレンドし たのち冷却して形をつくる方法である。

成型は次の方法がある。即ち、微分離有機物

するマトリックス材 A の相互作用は温度前処理 によつて得られる。

有機低分子物質 B はマトリックス A 中に第2相、即ち、別々に想められ、適当に小さな粒子、小摘または結晶として砕かれる。マトリックス中の有機物質の粉砕度は所望の効果、使用目的によつて調整される。

質Bを中に有するでは、いかでは、いかでは、いかでは、いかでは、いかでは、ないのでは、ないでは、ないでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないでは、な

マトリックス材は、熱可塑性またはデュロ (duro-)可塑性合成物または天然、合成街脂の いずれでもよく、それらは弾性体または関体の 中に固めることができる。

マトリックス材として用いられる物質の最も 有用なものは、一方は屈折率にしたがつて選ば れ、他方は適用目的に応じた物性にしたがつて 。

(18)

(17)

特開昭55-154198(6)

選ばれる。それらはできるだけ機械的に安定で フイルム形成しやすい必要がある。マトリック スの好ましい例としては、ポリエステル。ポリ アミド, ポリアクリレート, ポリメタクリレー トおよびシリコン樹脂である。ポリエステルの うち、高分子直鎖飽和ポリエステル、特化分子 責 10,000~20,000 のものが最適である。マトリ ツクス材を特に助けるものとしては、ポリ塩化 ビニリデン~アクリロニトリル共真合体のよう な塩化ビニリデン共重合体、ポリ塩化ビニル。 塩化ビニル共直合体、酢酸ビニル共直合体、お よび塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体および/ またはポリエステルである。マトリックス材の 具体例としては、塩化ビニル91 重量が,酢酸ビ ニル3重量がおよびビニルアルコール6重量を の共重合体:塩化ビニル83重量系、酢酸ビニル 16 重費 まおよびマレイン酸 7 重量 多の共重合体; 塩化ビニル90重量が、酢酸ビニル5重量がおよ びビニルアルコール 5 重量 5 の共重合体;塩化 ピニルーアクリレート共直合体: 遊離カルボキ (19)

و:

ルキン:シクロアルカン;シクロアルケン;シ クロアルキン;飽和または不飽和モノまたはジ カルポル酸またはこれらのエステル。アミド。 またはアンモニウム塩;飽和または不飽和ハロ ゲン脂肪酸またはこれらのエステル、アミド、 またはアンモニウム塩:アクリルカルボン酸生 たはそれらのエステル、アミドまたはアンモニ ウム塩;ハロゲンアリルカルボン酸またはそれ らのエステル,アミド,またはアンモニウム塩; チオアルコール;チオカルポン酸またはそれら のエステル,アミン,またはアンモニウム塩; チオアルコールのカルポン酸エステル, とれら の混合物であり、これらの化合物の炭素数は10 ~ 60 . 好ましくは 10 ~ 38 . 特に 10 ~ 30 が好 ましい。エステル中のアルコール基部分は飽和 または不飽和されおよび/またはハロゲンで酸 換されている。これらの化合物で、ハロゲン原 子は塩素または臭素であり、特に塩素が好まし い。ハロゲン化合物は1または20のハロゲン世 換基を有することが好ましい。少なくとも、一

(21)

. 📆

シル基を有する三元共重合体;塩化ビニル83萬 量多,酢酸ビニル16直量多およびジカルポン酸 1 直量がの共宜合体である。このようなポリマ ーの商品名は Vinylite VAGH 、 VMCC 、 VROH (Union Carbide), Vinnol E 5/48 A . H15/45 M (Wacker - Chemie), \$ 1 0 Vilit MC 39 (Chemische Werke Hüls AG)である。白い砕片を示す マトリックス材Aはより好ましく使われる。

マトリンクスAへの有機物質Bの食量比は1 :3~1:16, 好ましくは1:6~1:12, 即ち、 有機物質1重量部に対してマトリックス材3~ 16, 好ましくは6~12 煮量部である。有機物 質Bは特に、分子中に少なくとも一つの酸素。 窒素,硫黄および/またはハロゲンを持つてい るととが好ましい。

有接物質Bの好ましい例としては、アルカノ ール:アルカンジオール:ハロゲンアルカノー ルまたはハロゲンアルカンジオール: アルキル アミン:ブルカン;アルケン;アルキン;ハロ ゲンアルカン:ハロゲンアルケン:ハロゲンア (20)

. . . .

つの直鎖炭化水素基を有する化合物としては炭 素原子数 10~ 30 のものが有機化合物 B として 好ましい。アクリル茶におけるアリル茶はフェ ニル、置換フエニルが好ましい。

物質 B の場合、"低分子"とは分子量 100 ~ .700 好ましくは 300 ~ 500 のことを意味する。 物質Bは固体から液体に相変化するとき少なく とも5%、好ましくは5~15%容积変化するも のが用いられる。

光学性質を改善するため、特定の波長範囲の 光学吸収を増加させるため、あるいは周囲との コントラストを増すために与えられた材料対 A/B に染料。光沢剤,紫外吸収剤あるいは赤外 吸収剤が加えられる。配録するデータ化レーザ 光線を用いる場合、できるだけ高い熱エネルギ ーが、与えられた共鳴振動で供給されるように 染料や互いの関係を有するレーザ光線の波長を 餌節することができる。また、適当な湿潤物や **流動助剤が混合物に加えられる。これはたとえ** ば適当な接着と表面骨性を得るために、ラッカ

(22)

特期昭55-154198(7)

- 工業で使用されるものである。

*材料対 A/B *と述べるときは A 成分が 1 またはそれ以上のポリマーまたは歯脂からなり、 B 成分が 1 またはそれ以上の有機低分子物質からなっていることを意味する。

とれら特殊で、驚くべき性質のために、本発明による物質は消去可能な配録材料に利用できる。とれらはデータ蓄積、装飾、広告その他種々の適用分野で使用することができる。

実施例を挙げて本発明を更に説明する。

夹施例1

芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールをベースにした高分子頂鎖コボリエステル(Dynamit Nobel 会社の Polyester Dynapol L 206) 10 取量部を約 160 ℃で溶融する。 この溶融物にドコサニン酸を加え、ガラス板上にフイルム厚さ 0.01 コでコートする。得られた熱官能フイルムは室温に冷やすと不透明/白であり、72℃に加熱して冷却すると安定した透明性を示す。これは 77 ℃以上の温度に再加熱することによつてのみ不

(28)

319

ができる。

第3図はこの材料の温度と遮光の関係を示している。

夹施例 3

ドコサノールの10 多テトラヒドロフラン溶液 6 重量 部を塩化ビニルー作 酸ビニル共真合体 (Chemische Werke Hüls 会社の Vilit AS 47)のメチルイソプチルケトン30 多溶液 6 部に混入する。 この溶液を 0.075 == 厚さのポリテレフタル酸 クリコールエステルのシート上にコートし、その後、溶鉄を蒸発して 0.01 == 厚さのフィルムを得る。こかして得られた熱官能フィルムは不 多明ー白色であり、そして 68 でまで熱して、 その後冷却すると安定した透明を示し、 70 で以上に再加熱したときのみ不透明状態に戻る。

第4回はこの材料の温度と遮光性の関係を示 している。

实施例 4

ドコサン酸 の、芳香および非芳香ジカルボン酸と脂肪族ジオールの混合物をベースにした
(25)

透明に戻すことができる。

第2図はこの材料の温度と遮光性の関係を示している。

夹施例2

ドコサン酸のテトラヒドロフラン5 多溶液 6 重量部を塩化ビニリデンとアクリロニトリルとの共直合体(Dow Chemical 会社の Saran F 310) 30 多テトラヒドロフラン溶液 6 重量部に加える。流動性を改善するために FC 430(3 M 会社のフルオランド湿潤剤)テトラヒドロフラン16 多溶液 0.2 多を加える。この混合物をポリテトラフタル酸グリコールエステルの 0.050 = 厚さのシート上にコートし、溶媒を蒸発させて 0.01 = 厚さのフィルムを得る。この熱官能フィルムは不透明/白色であり、そして 63℃まで熱して、その後冷却すると安定した透明性を示し、74℃以上の温度に再加熱するときのみ不透明状態に戻る。

更に、適当な温度調節、即ち40~63°Cの間で最大と最小遮光の間の種々の状態を得ること・・・(24)

102

ポリエステル (Dynamit Nobel 会社の Polyester Dynapol L 206) 20 あトリクロロエチレン溶液 6 重量部に溶かす。ワイヤワイパー(または器具) を用いてこの溶液を厚さ 0.075 mm のポリテトラフタル酸クリコールエステルのホイル上にコートし、その後溶媒を蒸発させて厚さ 0.0 mm のフイルムを得る。

このようにして得られた熱官能フィルムは不透明 - 白色であり、そしてこれを72℃まで加熱してその後72℃以下に冷却すると安定した透明性を示し、これは更に77℃以上に再加熱することによつてのみ不透明に戻る。

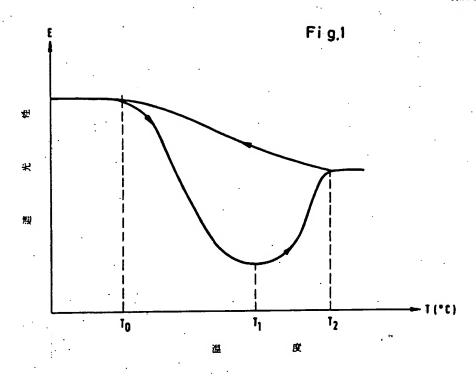
4. 図面の簡単な説明

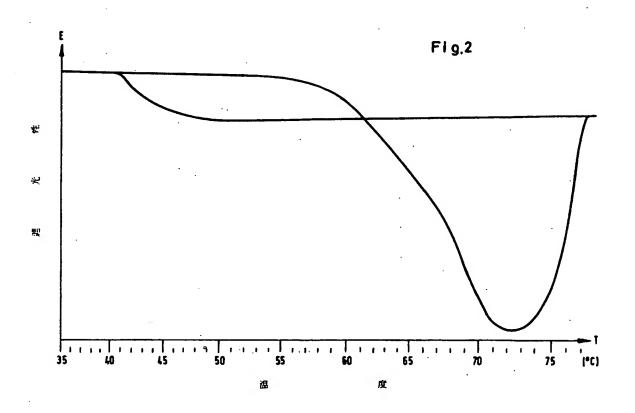
第1 図は本発明による材料対 A/B の温度と源 光性を示す代表的な曲線グラフであり、第2~ 4 図はそれぞれ実施例 1 ~ 3 の物質の温度と源 光性を示すグラフである。

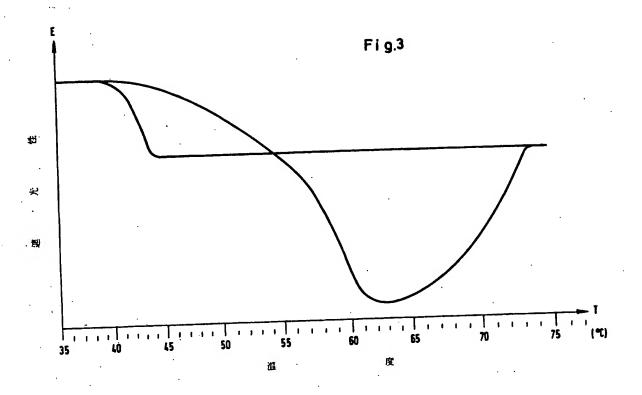
> 代理人 并理士 小 川 信 一 并理士 野 口 費 照 并理士 蒼 下 和 彦 (26)

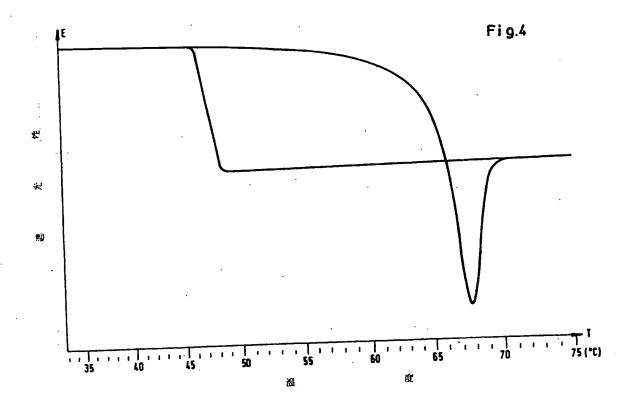
165 75

1.0









第1頁の続き

⑦発 明 者 クリシュナモールチ・ナラヤナンドイツ連邦共和国6228エルトフイーレ・フェルトシュトラツセ21番地